

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-210033

(43)Date of publication of application : 23.08.1989

(51)Int.Cl.

B01J 23/72

B01D 53/36

B01J 23/82

B01J 23/84

B01J 35/04

(21)Application number : 63-328800

(71)Applicant : ALLIED SIGNAL INC

(22)Date of filing : 26.12.1988

(72)Inventor : RICHARD E MARINANGERI

(30)Priority

Priority number : 87 139498 Priority date : 30.12.1987 Priority country : US

(54) BASE METAL CATALYST FOR VEHICLE EXHAUST GAS TREATMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve activity persistence or the like by dispersing and depositing a copper oxide and a metal oxide selected from titania, zirconia, tin oxide, niobium oxide, tantalum oxide or the like on an alumina support.

CONSTITUTION: The catalyst for an internal-combustion engine exhaust gas treatment is formed by dispersing and depositing the copper oxide and one kind of metal oxide selected from a group consisting of the titania, the zirconia, the tin oxide, the niobium oxide, the tantalum oxide and hafnium oxide on the alumina support. The alumina support adequately consists of solid ceramics or honeycomb-shaped monolithic of metals. the alumina support consisting of 15 to 100 wt.% monolithic support is more adequate. The shape of the alumina support is adequately pellet, spherical or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1989-334986

DERWENT-WEEK: 198946

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Base metal catalyst for treating exhaust gas -
comprises
and alumina substrate coated by oxide(s) of copper
titanium zirconium, tin, niobium tantalum or
hafnium

PRIORITY-DATA: 1987US-0139498 (December 30, 1987).

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 01210033 A	August 23, 1989	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): B01D053/36, B01J023/72 , B01J035/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01210033A

BASIC-ABSTRACT:

The catalyst composite for internal combustion engine exhaust gas treatment is composed of a pellet or globular alumina base material having a dispersed copper oxide and metal oxide of titania, zirconia, tin oxide, niobium oxide, tantalum oxide, or hafnium oxide. The alumina base material is deposited on a solid ceramics or metal honeycomb monolithic carrier or exists in the monolithic carrier with a wt. of 15 - 100 wt. % of the carrier.

USE - The catalyst composite is used for treating exhaust gas generated from an internal combustion engine. The composite has good durability and reduces less activity, and has effective treatment capability. (Provisional basic previously advised in week 8940).

⑫ 公開特許公報(A) 平1-210033

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月23日

B 01 J 23/72
B 01 D 53/36
B 01 J 23/82
23/84
35/04

1 0 4

3 0 1
3 0 1

A-8017-4G
A-8516-4D
A-8017-4G
A-8017-4G

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全8頁)

⑮ 発明の名称 自動排ガス処理用の卑金属触媒

⑯ 特 願 昭63-328800

⑰ 出 願 昭63(1988)12月26日

優先権主張 ⑱ 1987年12月30日 ⑲ 米国(US) ⑳ 139498

㉑ 発 明 者 リチャード・イー・マ アメリカ合衆国イリノイ州60004, アーリントン・ハイ
リナングリ ツ, ゲツティスバーグ・ドライブ 735
㉒ 出 願 人 アライド・シグナル・ アメリカ合衆国ニュージャージー州07960, モーリス・カ
インコーポレーテッド ウンティ, モーリス, タウンシップ, コロンビア・ロー
ード・アンド・パーク・アベニュー(番地なし)
㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

明 細 書

1. [発明の名称]

自動排ガス処理用の卑金属触媒

2. [特許請求の範囲]

1. 銅酸化物と、チタニア、ジルコニア、錫酸化物、ニオブ酸化物、タンタル酸化物およびハフニウム酸化物から成るグループから選ばれた1種の金属酸化物とを分散して有するアルミナ支持体から成る内燃機関排ガス処理用の触媒コンポジット。

2. アルミナ支持体は固体のセラミックまたは金属のハニカム状の単石(monolithic)担体に析出している請求項1に記載のコンポジット。

3. アルミナ支持体は単石担体の約15重量パーセントから約100重量パーセントの量で単石担体に存在している請求項2に記載のコンポジット。

4. アルミナ支持体はペレット状あるいは球状である請求項1に記載のコンポジット。

5. 銅酸化物はアルミナ支持体の約2重量パー

セントから約40重量パーセントの範囲の量で存在している請求項1に記載のコンポジット。

6. 金属酸化物はアルミナ支持体の約5重量パーセントから50重量パーセントの範囲の量で存在している請求項1に記載のコンポジット。

7. 銅酸化物と、チタニア、ジルコニア、錫酸化物、ニオブ酸化物、タンタル酸化物およびハフニウム酸化物から成るグループから選ばれた1種の金属酸化物とを分散して有するアルミナ支持体を含有する触媒コンポジットに排ガスを接触させることからなる内燃機関からの排ガスの処理法。

3. [発明の詳細な説明]

(産業上の利用分野)

この発明は内燃機関からの排ガスを処理する触媒コンポジット、該コンポジットの製法および該コンポジットの使用法に関する。

(従来の技術)

内燃機関からのガス状消費生成物は公害の主要な根源である。公害物質の中では一酸化炭素、炭化水素および窒化酸素である。これらの公害物質

は触媒の使用により無害の生成物に変換できることは良く知られている。これらの触媒は貴金属、例えば、白金、パラジウム、ロジウムなどの1種あるいはそれ以上を分散して有する無機酸化物から通常成っている。促進剤および安定剤が触媒の活性および耐久性を増すために加えられることもある。

これらの触媒は非常に良く作用するが、貴金属の入手と価格が次第に問題となって来ている。したがって、貴金属触媒と同じ機能を果たせる非貴金属(卑金属)触媒に対する要望がある。自動車からの公害物質の量を制限するコントロールが第1に導入された時には卑金属触媒はかなりの注目を受けた。実際、数種の特許が出され自動車排ガス処理用卑金属触媒が公開され、特許請求された。例えば、米国特許第3,447,893号は転移アルミナ(エタ-アルミナおよびアルファ-アルミナモノハイドレートの結合物)上の銅酸化物を1気筒エンジンで時間をかけてテストした時に良好な結果が得られることを教示している。触媒ベッド

結果を示しているが、やはりテストガスは如何なる硫黄化合物を含有しておらず且つテストガスは酸化性が高かった。

上述の特許の触媒は良好な活性を有することが要請されているが、性能および耐久性が悪いという理由で如何なる卑金属触媒も商業的に使用されなかった。したがって、効果的で耐久性のある卑金属触媒に対する要求は未だにある。出願人の発明はこの切なる要求に適合する。

先行技術と特に対照的に、出願人は、銅酸化物と、チタニアあるいは錫酸化物のような金属酸化物を分散して有するアルミナ支持体を必須とする卑金属触媒を提供する。銅酸化物を含有するアルミナ支持体へチタニアあるいは錫酸化物を添加すると触媒コンポジットの触媒作用および耐久性が実質的に改善されることを出願人のみが驚べきことに発見した。また、出願人の触媒は化学量論的および酸化性の高い条件でテストされる場合に良好な活性を持っている。先行技術には卑金属触媒は化学量論的排ガス条件で使用されることについ

上のガスの空間速度は実際の車の排ガス(スロットル開放で約 $12,000\text{ v}$ 、 $60,000\text{ hr}^{-1}$)に比較して非常に低かった。また、第3,447,893号特許は、別のアルミナ支持体を含む他の支持体上の銅酸化物の結果は劣っていたと述べている。アルミナ上の銅酸化物を開示している別の特許は米国の再発行特許第2,792,660号である。この特許は銅酸化物が低い結晶性を有することが好ましいと開示している。この触媒のテストはガス流中に如何なる形の硫黄化合物も含ませないで行われた。更に、両特許の排ガス流は酸化性が高かった即ち非常に過剰の酸素があった。

結局、米国特許第4,034,060号は少なくとも1種の重金属酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属および随意に少なくとも1種の貴金属あるいはアルミニウム酸化物から成る触媒組成物を開示している。重金属は触媒の少なくとも50%の成分となっている。第4,034,060号特許は銅、クロムおよびチタンを含む重金属の長いリストを列挙している。特許権者はこの種の触媒の良好な

何も述べていない。出願人は実際のエンジン排ガス下で効果的に機能し、長時間(50時間あるいはそれ以上)そのような排ガスにさらす場合に耐久性がある触媒を発見した。

要するに、出願人は、実際のエンジン排ガス条件下で一酸化炭素、炭化水素、および窒素酸化物を効果的に転化する卑金属触媒を提供している。この発明は、排ガスコントロール触媒から貴金属を除去するという増大する要求に適っている。如何なる卑金属触媒も現今では商業的に使用されてないという事実によって示されるように、先行技術の触媒はこのニーズに適うことはできなかった。

(問題を解決するための手段)

この発明の触媒コンポジットは銅酸化物と、チタニア、ジルコニア、錫酸化物、ニオブ酸化物、タンタル酸化物およびハフニウム酸化物から成るグループから選ばれた1種の金属酸化物を分散して有するアルミナ支持体から成っている。

従って、この発明の特別の一実施態様は固体のセラミックまたは金属のハニカム状の単石担体上

に析出したアルミナ支持体で、該アルミナ支持体はチタニアおよび銅酸化物を分散して有しているものから成っている触媒コンポジットである。

この発明の他の特別の実施態様はチタニアおよび銅酸化物を分散して有するアルミナ支持体で、球状あるいはペレット状のアルミナ支持体から成る触媒コンポジットである。

この発明の他の目的は、内燃機関の排ガス処理用の触媒コンポジットの生成法で、

a) 金属又はセラミックの固体ハニカム担体をアルミナ支持体で被覆し、アルミナ被覆ハニカム担体とするために煅焼し；

b) アルミナ被覆ハニカム担体を金属酸化物の前駆物質を含有する溶液で処理し、煅焼しそれにより前駆物質を金属酸化物に転化し；

c) b) の被覆ハニカム担体を銅化合物の溶液で処理し、活性相としての銅酸化物を有する触媒コンポジットを得るために煅焼する；

ことからなる。

また、この発明の他の目的は、銅酸化物と、チ

タニア、ジルコニア、錳酸化物、ニオブ酸化物、タンタル酸化物およびハフニウム酸化物から成るグループから選ばれた1種の金属酸化物とを分散して有するアルミナ支持体からなる触媒コンポジットにガスを接触させることから成る内燃機関の排ガス処理法を提供することである。

他の目的や実施態様はこの発明の一層詳細な記述により更に明らかになる。

これまで述べてきたように、この発明は触媒コンポジットおよび該コンポジットの製造法に係わり、該コンポジットは内燃機関の排ガス処理に使用する。コンポジットは銅酸化物と、金属酸化物であるアルミナ修正剤(modifier)を分散して有するアルミナ支持体から成っている。この触媒コンポジットは、先行技術の触媒コンポジットをこえる数種の利点を有し、この発明のコンポジットは耐久性が一層あり、すなわち、活性がなくなることが少くかつ実際の自動車エンジン排ガスの処理を一層効果的にする。

したがって、最初にアルミナ支持体について考

えると、アルミナは75から200 m^2/g の範囲の、好ましくは約100ないしは約180 m^2/g の範囲の特別の表面積を有するのが望ましい。また、アルミナは約0.1ないし1.0 cm^3/g の範囲の多孔かさ体積を有することが好ましい。

触媒コンポジットの第2の本質的特徴は、アルミナ支持体全体に亘って均一に分散している金属酸化物である。金属酸化物はチタニア、ジルコニア、錳酸化物、ニオブ酸化物、タンタル酸化物およびハフニウム酸化物から成るグループから選ばれる。アルミナ支持体を金属酸化物の前駆物質を含有溶液で含浸し次いで含浸したアルミナ支持体を煅焼しそれにより前駆物質を金属酸化物に転化するとき知られた技術手段により好ましい金属酸化物がアルミナ支持体に分散される。前駆物質に課される唯一の基準は分解可能な金属化合物であり、且つ選ばれた溶媒に可溶であるということである。分解できる化合物という意味は、大気中での加熱(煅焼)により対応する金属酸化物が得られる化合物ということである。アルミナ支持体

に金属酸化物を分散させるために使用される他の方法はアルミナに分散した金属酸化物を生成する為の煅焼段階を伴う金属化合物とアルミニウム化合物の共沈あるいは共ゲル化である。

触媒コンポジットの第3の特徴は銅酸化物である。分解性の銅化合物を含有する溶液で含浸し煅焼し、これによって銅化合物を銅酸化物に転化するというような知られた技術手段により銅酸化物がアルミナ支持体に分散される。必ずしも同等の結果でないが、銅化合物は、希望の金属化合物で含浸されるに先立って、あるいは後で又は同時にアルミナ支持体に含浸される。触媒コンポジットの調製に関する詳細を以下に示す。

この発明の触媒コンポジットは粒子形状で採用するのが都合よく、あるいは触媒コンポジットは固体の単石担体に析出される。粒子形状が希望される時は、触媒コンポジットは錠剤、ペレット、顆粒、リング、球等のような形状に成形される。粒子形状は大量の触媒コンポジットが必要とされる場合に、そして触媒コンポジットの定期的取換

えが望まれる環境で使用する場合に、特に好ましい。少量の使用量が望まれるところ、あるいは耐火性無機酸化物粒子が運動あるいは揺動した結果、消耗され、塵埃化され、その結果、配置金属が損失し、あるいは粒子を横切る圧力降下が不適切に増加する環境では、単石形態が好ましい。

単石形態を採用する場合には、触媒コンポジットの構造的支持体となる不活性な担体物質に析出される薄膜あるいは被覆のような触媒コンポジットを採用することが通常最も好都合である。不活性な担体物質はセラミックあるいは金属物質のような耐火性物質ならどのようなものでも良い。担体物質は触媒コンポジットと非反応性であることおよびさらされるガスによって退化しないことが好ましい。適切なセラミック物質の例はシリマナイト(sillimanite)、ペタライト(petalite)、重晶石(cordierite)、ムライト、ジルコン、ジルコンムライト、スポデューメン(spodumene)、アルミナ-チタン酸塩などを含む。したがって、この発明の範囲にある金属物質は耐酸化性で、高

よりスラリーは調製される。生じたスラリーは使用に便利なスラリーにするため約2ないし6時間ボールミルに掛けられる。インパクトミルのような他の型のミルがミルに掛ける時間を約5ないし30分に減少するために使用される。このスラリーは今や周知の手段で単石担体に薄膜あるいは被覆を析出するために使用される。そのような方法の一つは、単石担体と該スラリー中に浸漬し、過剰のスラリーを吹き落とし、乾燥し、約500ないし700℃の温度で約1ないし4時間煅焼(煅焼は大気中での加熱を意味する)することから成る。この工程は該単石担体に希望の量のアルミナ支持体を得られるまで繰返えされる。アルミナ支持体はハニカム担体の約15から約100重量パーセント、好ましくはハニカム担体の約25から約50重量パーセントの範囲の量で単石担体上に存在していることが好ましい。

次いで、チタニア、ジルコニア、錫酸化物、ニオブ酸化物、タンタル酸化物およびハフニウム酸化物から成るグループから選ばれた1種の金属酸

塩に耐え得る米国特許第3,920,583号に開示されている如き金属および合金を含んでいる。

担体物質はガスの流れ方向に延びる多数の孔や溝を与える固形の単一形状で利用するのが最善である。形状はハニカム形状が好ましい。ハニカム構造は単一形体あるいは多数のモジュール配列として使用するのが有利である。ガスの流れが一般にはハニカム構造のセルやチャンネルと同一方向にあるように、ハニカム構造は通常配置される。単石構造についての更に詳細な検討には、米国特許第3,785,998号および米国特許第3,767,453号を参照せよ。

この発明の他の実施態様は、触媒コンポジットの製造法である。この調製法の第1の段階は金属あるいはセラミックの固体ハニカム担体をアルミナ支持体で被覆することである。この段階はアルミナ支持体のスラリーを調製し、次いでハニカム担体をそのスラリーで被覆することにより達成できる。適切な量のアルミナ支持体を硝酸、塩酸、硫酸などの酸の水溶液と結合させる周知の手段に

化物がアルミナ支持体に分散される。金属酸化物は何らかの適当な方法でアルミナに分散され得る。例えば、アルミナ支持体で被覆されているハニカム担体は金属酸化物の前駆体を含有する溶液で含浸され、そしてこの前駆体は金属化合物である。含浸は希望の金属酸化物の分解し得る金属化合物を含有する溶液中にハニカム担体を浸漬することにより実施される。これに代わる別法として、ハニカム担体は溶液で噴霧してもよい。溶液は水溶液であり、また有機溶媒あるいはその混合物から調製されるものである。使用される有機溶媒の実例はエタノール、アセトン、ペンタンおよびトルエンである。

前駆体は希望の溶媒に可溶の化合物ならどのようなものでも良い。これらの化合物の実例はチタンヒドロキシル乳酸塩、チタンテトラクロライド、チタンジクロライド、チタンイソプロポキシド、チタンエトキシド、チタン酸化物硫酸塩、ジルコニウムテトラクロライド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウム酸化物ジクロライド、ジルコニ

ウム硝酸塩、錫テトラクロライド、錫(II)クロライド、錫(IV)アセテート、錫(II)エトキシド、ハフニウム(IV)クロライド、ハフニウム酸化物ジクロライド、ニオブ(V)クロライド、ニオブ酸化物ジクロライド、ニオブ(V)エトキシド、タンタルエトキシドおよびタンタルクロライドである。

希望の金属化合物で含浸されたハニカム支持体は約400℃ないし約700℃の温度で約30分ないし約2時間アルミナ支持体に金属酸化物を分散させるまで煅焼される。金属酸化物はアルミナ支持体の約5から約50重量パーセント、好ましくは約10から約30重量パーセントの量でアルミナ支持体に存在するのが好ましい。

この発明の範囲で意図される金属酸化物については、あるものは触媒の個々の特性を改善する点で他のものよりも良いかも知れない。例えば、錫酸化物はチタニアのような他の金属酸化物以上に触媒の酸化窒素転化性能をかなり改善するということが発見されている。一方、チタニアは錫酸化物以上に炭化水素酸化性能を実質的に改善する。

約700℃の温度で約30分ないし約2時間の間煅焼される。銅酸化物はアルミナ支持体の約2から約40重量パーセントの量で存在することが望ましい。

本発明の他の実施態様はアルミナ支持体を希望の金属化合物(金属酸化物前駆体)で含浸し、煅焼し、次いで銅化合物で含浸し、煅焼することから成る。そこで、触媒コンポジットのスラリーを調製し、アルミナスラリーについて上述したように、調製スラリー中にハニカム担体を浸漬することにより、この触媒コンポジットはハニカム担体上に析出される。この二つの調製方法は等しい触媒コンポジットを与えないかも知れないということが指摘されるべきである。

粒状の触媒コンポジットが希望の場合には、アルミナ支持体は球状、ペレット状等である。例えば、アルミナ球は米国特許第2,620,314号で記述され、ここに参照として組入れられている良く知られたオールドロップ法で連続的に製造される。次いで、これらのアルミナ球は希望の金属化

したがって、ある金属酸化物は他の金属酸化物よりある適応面では更に好ましい。

この製造法の次の段階は、ハニカム担体上に析出され、金属酸化物を分散して有しているアルミナ支持体に銅酸化物を分散させることである。アルミナ被覆ハニカム担体を分解し得る銅化合物で含浸しそして銅酸化物を得るために煅焼することにより銅酸化物がアルミナ支持体に分散される。銅化合物を選択する唯一の他の基準は化合物が選ばれた溶媒に可溶であるということである。含浸はアルミナ被覆ハニカム担体を分解可能な銅化合物を含有する溶液中に浸漬することにより実施される。溶液は水溶液で、有機溶媒、あるいはその混合物を用いて調製される。工程のこの段階で利用できる有機溶媒の実例はエタノール、アセトン、ペンタンおよびトルエンである。使用される銅化合物の実例は硝酸銅、塩化銅、硫酸銅、銅エトキシドおよび銅アセテートである。

一度、銅化合物がアルミナ被覆ハニカム担体に含浸されると、ハニカム担体は約400℃ないし

化合物で含浸され、上述の煅焼をして、金属酸化物を分散したアルミナ球を得る。次いで、銅酸化物が上述のように分散され、特別の形状の触媒が得られる。

代りの方法では、オールドロップ法による製造工程中に希望の金属酸化物をアルミナ前駆物質に添加することにより、金属酸化物がアルミナ支持体上に分散される。煅焼で希望の金属酸化物が得られる。この段階の後、銅酸化物が上述のごとくその上に分散される。

他の代りの製法は、アルミナと希望の金属酸化物の粉末混合物を調製することからなる。この混合物はハニカム担体を被覆するために順次使用されるスラリーを調製するために使用される。また別に、粉末混合物は押出し成型され種々の形状と大きさの押出成形体を得られる。上述のオプションのいずれが選ばれるかに関係なく、金属酸化物を含有するアルミナは銅化合物で含浸され、修正剤を含有するアルミナに銅酸化物を分散させるために煅焼される。必ずしも同等の結果ではないが

スラリーが調製されるか混合物が押出成型される前に銅酸化物はアルミナと金属酸化物混合物に分散されることを指摘されるべきである。

上述の全ての調製方法は、金属酸化物含有アルミナ支持体に銅酸化物を析出する段階を伴なり、アルミナ上への金属酸化物の析出段階を有する。金属酸化物と銅酸化物は上述の順序で分散されることは必ずしも必要でない。それは、銅酸化物がアルミナに分散され次いで金属酸化物がその上に分散される。変更的に、金属酸化物および銅化合物の両方を含有する溶液がアルミナ支持体を希望の金属酸化物および銅化合物で同時に含浸するために使用される。煅焼して、対応する酸化物が得られる。銅酸化物が金属酸化物よりも前か後かあるいは同時にアルミナに分散し得るけれども、生ずる触媒コンポジットは必ずしも同等のものではない。

この発明の他の実施態様は内燃機関の排ガス処理法である。この方法は排ガスを、金属酸化物とチタニア、ジルコニア、錫酸化物、ニオブ酸化物、

タンタル酸化物およびハフニウム酸化物から成るグループから選ばれた1種の金属酸化物とを分散して有するアルミナ支持体から成る触媒コンポジットに接触させることから成る。

この発明の効果を一層完全に実証するために、下記の実施例を述べる。実施例は単に実例の方法に過ぎず、請求の範囲で記述のとおり、発明の広い範囲を不適切に制限することが意図されていないことが理解されるべきである。

実施例 I

この実施例はアルミナ触媒コンポジット上への銅酸化物の調製を与える。米国特許第 2620314 号の方法により調製したアルミナ球がアルミナ支持体として使用された。これらの球は 0.489 g/ml の見掛けかさ密度 (ABD) を持っていた。ピッカー中で 3.11 g のアルミナ球が 13.0 g の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ と含有する 47.1 ml の水溶液と混合された。全ての溶液は球によって吸収された。硝酸銅を含有する球はスチーム浴で乾燥されガス加熱炉中で 540°C で2時間煅焼され

た。この触媒コンポジット中に存在する銅酸化物の量は重量で 12.5% であった。この触媒コンポジットは試料 A と名付けられた。

実施例 II

この実施例はアルミナ・チタニアおよび銅酸化物から成る触媒コンポジットの調製を提供する。アルミナ球は実施例により調製された。これらの球は米国特許第 4,459,372 号に記述の工程により TiCl_4 で処理された。球上のチタニアの量はアルミナの重さの 9% であった。ピッカー中に 30.0 g の球が 12.56 g の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ を含有する 42.3 ml の水溶液と混合した。全ての溶液が球に吸収された。含浸された球はスチーム浴で乾燥され、ガス加熱炉で2時間 540°C で煅焼された。この触媒コンポジットに存在する銅酸化物の量は重量で 12.5% であった。この触媒コンポジットは試料 B と名付けられた。

実施例 III

この実施例は試料 A および B を評価するために使用される実験室テスト条件を提供する。

触媒試料 (2 g) は試験ガス混合物を発生する混合部と、管状炉に配置され触媒試料を含有する反応管と、分析部から成る試験装置中に導入された。二種類のガス混合物が試験に使用される：希薄ガス混合物と、濃厚ガス混合物である。これらのガス混合物の特徴は表 1 に示される。

表 1

試験ガスの特徴		
成 分	希薄ガス (ppm)*	濃厚ガス (PPM)*
O_2	6500	2790
CO	3550	8000
H_2	1183	2667
C_2H_6	355	800
C_3H_8	500	500
NO	1835	1835
CO_2	118800	118800
SO_2	20	20
H_2O	(10%)	(10%)
N_2	残 部	残 部

* 乾燥ベースで

試験は周期0.5 Hz で触媒試料上に希薄および濃厚ガス混合物の交替プラグを循環することにより実施される。標準状態 (STP) のガス容量でガス混合物の時間的ガス空間速度はおおよそ $300,000 \text{ hr}^{-1}$ であった。

試験手順は：1) 触媒上にガス混合物を流している間触媒を200°から900°℃に加熱し、2) 上述のガス混合物を流しながら触媒を900°℃に1時間保持し、3) 触媒を200°℃に冷却し、4) 触媒を400°℃に加熱することから成っていた。全ての加熱および冷却は15°℃/分の速度で実施された。上述の第2段階の目的は、触媒の耐久性を決定することであった。かくて、最初の温度上昇は新規な活性を表わし、一方、第2の温度上昇は耐久性試験後の活性を表わす。新規試験の結果は表2に示される。

ジット上の銅酸化物に添加される場合耐久性が実質的に改善されることを明瞭に示している。

実施例 IV

この発明の単石触媒は次のようにして調製された。6.5 リットルの水と濃硝酸 (HNO_3) 435 ml を含有する容器に、ガンマアルミナ7000 g を添加した。この混合物は12時間ボールミルに掛けた。

短軸3.2 インチ、長軸5.7 インチ、長さ6 インチで表面積の平方インチ当たり400平方チャンネルを有する卵形の重晶石 (cordierite) の単石が上述のスラリー中に浸漬された。浸漬後、過剰のスラリーがエアガンで吹き飛ばされた。単石を被覆したスラリーは1時間約540°℃で煅焼された。上述の浸漬、吹き飛ばし、煅焼の段階は単石が21重量%のアルミナを含有するまで繰返えされた。

次いで、上述の単石は溶液リットル当たり447.2 g の錫塩化物 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を含有する水溶液中に浸漬した。単石を溶液中に置いた後、容器

表 2

新規実験室試験結果

試料名	CO 転化パーセント		
	T_{10}^*	T_{50}^*	T_{90}^*
A	289	355	462
B	260	331	450

* 記述の転化に達成するために要求される温度 (°℃)

これらの結果は $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、触媒上の $\text{CuO}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、触媒の改善を示す。同様の結果が炭化水素転化において観察された。実験室耐久性試験後の結果は表3に示される。

表 3

時効実験室試験結果

試料名	CO 転化パーセント		
	T_{10}^*	T_{50}^*	T_{90}^*
A	385	465	540
B	305	367	452

* 記述の転化に達成するために要求される温度 (°℃)

これらの結果はチタニアがアルミナ触媒コンポ

は少なくとも25°Hg の真空に4分間置いた。浸漬後、含浸単石は乾燥され、約1時間540°℃で煅焼した。錫酸化物 (SnO_2) として分析した錫の量はアルミナの13.6重量パーセントであった。

次いで、アルミナおよび錫酸化物を含有する単石は硝酸銅溶液で含浸した。単石は溶液リットル当たり458 g の硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を含有する水溶液中に浸漬された。単石と溶液を含有する容器は少なくとも25°Hg の真空に4分間置き、乾燥し、540°℃で約1時間煅焼した。銅酸化物 (CuO) の分析量はアルミナの11.6重量パーセントであった。触媒は試料Cと名付けた。

実施例 V

実施例IVの工程は錫塩化物溶液の代りの点を除いて繰返された。 H_2O (9.9%Ti) 中に50%のチタンヒドロキシル乳酸塩 ($\text{Ti}(\text{OH})_2$ 、

$(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$) を910 g 含有する溶液が濃水酸化アンモニウムで1ℓに希釈され、アルミナにチタニアを分散するために用いられた。チタニアの量はアルミナの25.3重量%である事が

分析された。触媒上に存在する銅酸化物の量はアルミナの重量で13.9%であることが分析された。触媒は試料Dと名付けられた。

実施例 VII

この発明の触媒が良好な耐久性を持っていることを示すために次の試験が行われた。

試料CおよびDは個々に転化器中に配設され、各転化器はV-8ガソリン燃料エンジンの1組(bank)からの排ガス中に置かれた。エンジンは次のサイクルに依って運転された。

この耐久性サイクルに使用されたエンジンはクロズドループの空気対燃料(A/F)比制御をシミュレートするチョークサイクラー(choke-cycler)を装備したChevy 5.7 L V-8エンジンであった。耐久性サイクルは14.3のA/F比と0.1 Hzで0.4 A/Fのモジュレーションである運転により安定巡航からなった。このようにして、触媒は交互に希薄排ガスと濃厚排ガスのパルスに暴された。転化器の入口温度は621℃に維持された。触媒はこれらの条件に

50時間暴された。

触媒C、D、Eは上述のように耐久性で時効(aged)試験をした後に、エンジンダイナモメータ実施試験を用いて触媒は評価された。試験は入口温度450℃で7つの異なるA/F点(14.71、14.66、14.61、14.56、14.51、14.46、14.41)で触媒を評価することから成った。各A/F点で空気/燃料は1ヘルツ周波数でプラス、マイナス0.4 A/F振動した。炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物の転化度は各A/Fで算定され、次いで総体的な実行転化は全ての転化を平均化することにより得られた。また、触媒は濃厚な条件下において窒素酸化物の転化を決定するために14.2のA/Fで評価された。この試験の空間速度は約30,000 hr⁻¹であった。これらの評価の結果は表4に示される。

表 4

触媒のエンジン挙動

触 媒 名	総体的転化率 HC CO NO _x NO			
	A/F=14.2における			
触媒 C				
CuO/SnO ₂ /Al ₂ O ₃	61	81	6	38
触媒 D				
CuO/TiO ₂ /Al ₂ O ₃	74	88	3	24

表4に提示されたデータは、この発明の触媒が50時間の耐久性試験後の実際の排ガス条件下で良好な活性を有していることを示している。特に、錫酸化物を添加すると、これまでに観察されなかった、かなりの量の窒素酸化物が転化される。更に、チタニアは錫酸化物以上に炭化水素に対する活性を改善する。

この発明は特別の実施態様に特に関連して説明したが、それに限定されることなく、請求の範囲で規定されるこの発明の完全に意図した範囲内で

変更することができる。

代 理 人 弁 理 士 湯 浅 恭 三



(外4名)